

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C08F 283/00, 283/04, C08G 69/48

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22316

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

25. Juli 1996 (25.07.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00077

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1996 (10.01.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 01 726.9 20. Januar 1995 (20.01.95) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK
PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Egbert [DE/DE];
Elbestrasse 70, D-64390 Erzhausen (DE). GENSERT,
Roland [DE/DE]; Ernstthöfer Strasse 15e, D-64342
Seeheim-Oberbeerbach (DE). SEILER, Anja [DE/DE];
Weberstrasse 32, D-64846 Groß-Zimmern (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frank-
furter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: POLYMERISABLE DERIVATIVES OF POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: POLYMERISATIONSFÄHIGE DERIVATE VON POLYAMIDEN

(57) Abstract

The invention relates to polymerisable double-bond derived polyamides obtainable by reacting the polyamide in an aqueous solution with a compound which contains both a polymerisable double bond and an oxirane ring. These derived polyamides may be processed to provide graft polymers with improved properties.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisierte Polyamide erhältlich durch Umsetzung des Polyamides in einer wässrigen Lösung mit einer Verbindung, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthält. Diese derivatisierten Polyamide können zu Pfropfpolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften umgesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden

Die Erfindung betrifft polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden, sowie Verfahren zur Pfropfpolymerisation auf derartig derivatisierten Polyamiden und schließlich nach diesen Verfahren hergestellte Pfropf-polymerisate und Formkörper.

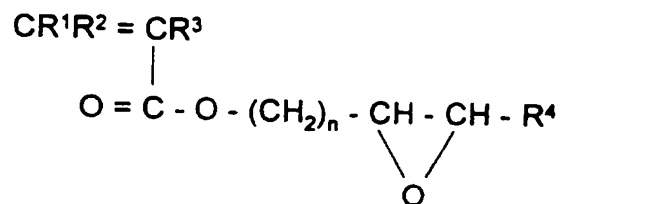
Durch Pfropfungsreaktionen lassen sich die Oberflächen von Polymeren und von Formkörpern aus Polymeren verändern. Somit sind Eigenschaften erzielbar, die mit dem Basispolymeren allein nicht erreichbar sind.

Für die Ausführung von Pfropfungsreaktionen sind verschiedene Verfahren bekannt. Solche Verfahren mit ihren Vor- und Nachteilen sind beispielsweise in WO 91/03 506 eingehend diskutiert. So kann die Pfropfung mittels Anregung mit energiereicher Strahlung durchgeführt werden. Dabei treten jedoch unerwünschte Nebenreaktionen auf: Abbau der Polymerketten, welcher die mechanische Festigkeit der Polymeren beeinträchtigt und Vernetzungsreaktionen, die zu einer Versprödung des Materials führen. Andere Verfahren der Pfropfpolymerisation erfordern die Anwendung eines stark sauren Mediums, dabei werden Polyamide jedoch teilweise hydrolytisch gespalten. Wieder andere Verfahren der Pfropfpolymerisation beruhen auf der Kettenübertragung, indem durch einen Radikalinitiator eine Homopolymerisation des Monomeren in Gegenwart des zu pfropfenden Basispolymeren induziert wird. Die Pfropfstelle läßt sich nicht gezielt beeinflussen.

In WO 91/03 506 wird ein Verfahren zur Pfropfung auf Polyamidmembranen beschrieben, bei dem die Radikalreaktion über eine Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Reduktionsmittels gestartet wird. Bei diesem Verfahren wird die Radikalkette durch einen nicht bekannten Reaktionsmechanismus ausgehend von einem Halogenamid gestartet. Aus der Literatur ist bekannt, daß Halogenamide sehr reaktiv sind. Dies kann zu unerwünschten Reaktionen führen, wie der kovalenten Bindung von Proteinen bei der Benutzung der derivatisierten Membran. Bei der Verwendung von Reduktionsmitteln werden außerdem die mechanischen Eigenschaften des Polyamides beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur gezielten Derivatisierung von Polyamiden bereitzustellen. Diese derivatisierten Polymere können anschließend nach bekannten Verfahren weiter umgesetzt werden. Dabei sollen derivatisierte Polyamide bereitgestellt werden, deren mechanischen Eigenschaften soweit erhalten sind, daß diese Verfahren beispielsweise auch für Hohlfasermembranen anwendbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisierte Polyamide erhältlich durch Umsetzung des Polyamides mit einer Verbindung, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthält. Verbindungen der Formel I sind als Verbindungen, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthalten, bevorzugt:



Darin bedeuten

**R¹, R² und R³ unabhängig voneinander
H oder CH₃,**

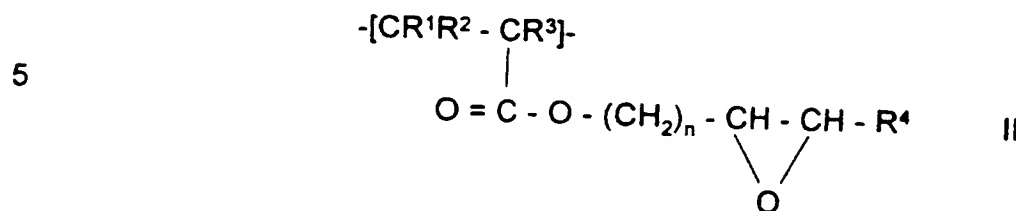
R⁴ H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen

und

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5.

Gegenstand der Erfindung sind auch Pfropfpolymere erhältlich durch Polymerisation von Monomeren auf ein erfindungsgemäß mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polyamid als Basispolymer.

Besonders bevorzugt sind Pfropfpolymer, die Monomereinheiten der Formel II, III, IV oder V enthalten:

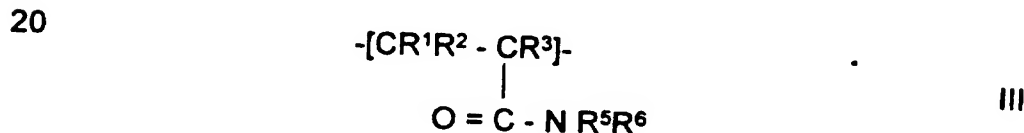


10 In Formel II bedeuten:

**R¹, R² und R³ unabhängig voneinander
H oder CH₃,**

15 R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen
und

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5.



In Formel III bedeuten:

**R¹, R² und R³ unabhängig voneinander
H oder CH₃,**

30 **R⁵** H, mit -COOH, mit -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder mit -COOH, -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen,

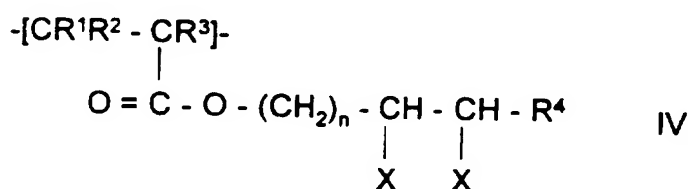
35 **R⁶** mit -COOH, mit -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Alkyl
mit 1-5 C-Atomen oder mit -COOH, -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸
substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen.

wobei

R^5 und R^6 so abgestimmt sind, daß entweder beide Reste sauer oder basisch oder einer der Reste neutral ist,

und

R^7 und R^8 unabhängig voneinander
H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen.



In Formel IV bedeuten:

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander
H oder CH_3 ,

R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

ein Rest X einen Separationseffektor, sowie der andere Rest X OH.

Der Separationseffektor kann insbesondere eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:

a) eine ionische Gruppe, ausgewählt aus $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{NR}^7\text{R}^8$ oder $-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9$,

worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander
H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen

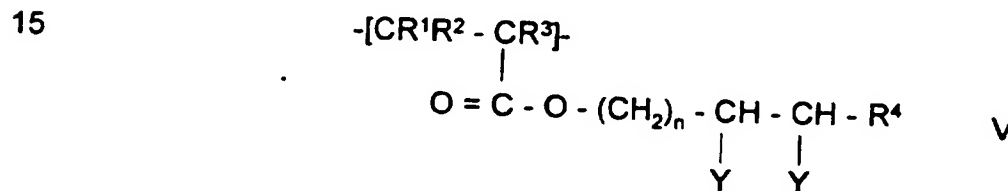
und

R^9 Alkyl mit 1-5 C-Atomen

mit der Maßgabe, daß wenn $X = -N^+R^7R^8R^9$, R^7 und R^8 nicht H sein können,

- 5 b) eine hydrophobe Gruppierung $-OR^{10}$ oder $-NHR^{10}$, wobei R^{10} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{25} -Aryl, C_7 - C_{25} -Alkylaryl oder C_7 - C_{25} -Arylalkyl bedeuten, und wobei diese Reste auch mit Nitril oder C_1 - C_5 -Alkoxy derivatisiert sein können, und wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH oder O oder auch eine oder mehrere CH Gruppen durch N ersetzt sein können;
- 10 c) eine Metallchelate-Gruppierung;
d) ein thiophiler Rest.

Thiophile Reste sind beispielsweise in EP 0 165 912 offenbart.



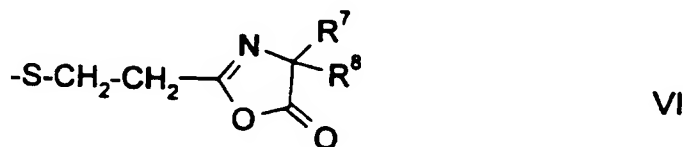
20 In Formel V bedeuten:

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander
H oder CH_3 ,

25 R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

30 ein Rest Y einen Rest der Formel VI und der andere Rest Y OH



und

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander
H oder Alkyl mit 1-5 C-Atomen.

5 Insbesondere die Pffropfpolymeren, die Monomereinheiten der Formel II oder V enthalten, können für die Herstellung von Affinitätsträgern oder zur Immobilisierung von Enzymen verwendet werden.

10 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Affinitätsträger und immobilisierte Enzyme herstellbar aus einem erfindungsgemäßen Pffropfpolymer.

Es sind poröse und unporöse Formkörper aus Polyamiden bekannt; dazu gehören beispielsweise Membranen, Schwämme, Schläuche und Hohlfasermembranen. Gegenstand der Erfindung sind somit auch derartige Formkörper, die im wesentlichen aus einem erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisat bestehen, und die zusätzlich auch Affinitätsliganden oder immobilisierte Enzyme enthalten können.

20 Erfindungsgemäß werden bei dem ersten Reaktionsschritt ungesättigte Reste in das Polyamid eingeführt. Geeignete Polyamide sind dem Fachmann bekannt und sind auch kommerziell erhältlich. Dazu gehören z.B. die unter dem Handelsnamen NYLON[®] bekannten Polymere, z.B. NYLON[®] 66. Poröse oder unporöse Formkörper bestehend aus derartigen Polyamiden sind ebenfalls bekannt und auch kommerziell erhältlich; dazu gehören beispielsweise perfförmige Formkörper, Membranen, Schläuche, 25 Hohlfasermembranen, Schwämme. Das Polyamid, das derivatisiert werden soll, wird mit einer Verbindung, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthält, umgesetzt. Es wurde gefunden, daß diese Umsetzung in hervorragender Weise ohne den Zusatz von Halogenkohlenwasserstoffen oder Reduktionsmitteln möglich ist. Die Umsetzung erfolgt in wäßrig-organischer Lösung bei einem pH > 5. Als organische Lösungsmittel werden insbesondere Dimethylformamid (DMF), 30 Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dioxan bevorzugt. Dabei beträgt der Anteil des organischen Lösungsmittels typischerweise mehr als 30 Gewichtsprozent. Es ist auch möglich, die Reaktion in reinem organischen Lösungsmittel auszuführen. Wird die Reaktion bei einem pH > 10 ausgeführt, so kann auch in rein wäßriger Phase gearbeitet werden. Bei einer zu 35

5 derivatisierenden Oberfläche von 100 cm² werden typischerweise 1 bis 20 g einer Verbindung, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthält, beispielsweise Glycidylmethacrylat, gelöst in 50 bis 500 ml Lösungsmittel, umgesetzt. Die Reaktion wird typischerweise bei 30 - 60 °C ausgeführt und dauert typischerweise zwischen 30 Minuten und einigen Stunden. Für die Einstellung des pH kann in wasserhaltigen Medien ein Puffer zugesetzt werden; typischerweise beträgt die Konzentration des Puffers zwischen 10 mM und 2 M. Geeignete Puffer sind dem Fachmann bekannt; dazu gehören beispielsweise Borat- und Carbonatpuffer. Die Umsetzung in rein wäßriger Lösung kann auch in verdünnter Alkalihydroxidlösung (z.B. 0,1 bis 2 M Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung) erfolgen. Zusätze eines halogenierten Kohlenwasserstoffes oder eines Reduktionsmittels ist nicht notwendig und erfindungsgemäß nicht vorgesehen.

15 Verbindungen, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthalten, sind dem Fachmann bekannt; dazu gehören insbesondere Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, Vinylglycidylether und auch Vinylglycidylurethan. Glycidylmethacrylat wird bevorzugt verwendet.

20 Durch die Umsetzung des Polyamids mit einer Verbindung, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthält, werden auf sehr schonende Weise ungesättigte C=C-Gruppen in das Polyamid eingeführt. An diese Gruppen können weitere Monomere nach allgemein bekannten Verfahren polymerisiert werden. Die Auswahl dieser Monomeren richtet sich nach dem vorgesehenen Verwendungszweck der derivatisierten Membran:

25 a) Aus DE 38 11 042 sind unter anderem Monomere bekannt, die zur Herstellung von Ionenaustauschern geeignet sind; dazu gehören beispielsweise Acrylsäure, N-(Sulfoethyl)-acrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N,N-Dimethylaminoethyl-acrylamid, N,N-Diethylaminoethyl-acrylamid, sowie Trimethylammoniummethyl-acrylamid.

35 Andere in dieser Druckschrift genannte Monomere erlauben die Bindung von Affinitätsliganden oder von Enzymen, oder eignen sich für

reversed phase Chromatographie: dazu gehören beispielsweise Acrylsäure, Acrylamid, Allylamin oder Acrylnitril.

5 b) Aus DE 43 10 964 sind Monomere bekannt, die einen Oxiranring, einen Azlactonring oder eine Gruppierung enthalten, die in einen Azlactonring umgesetzt werden kann. Polymere, die derartige Monomere enthalten, sind besonders gut für die Bindung von Affinitätsliganden oder von Enzymen geeignet. Affinitätsliganden sind beispielhaft in DE 43 10 964 offenbart.

10 Weiterhin können die Epoxidgruppen in derartigen Polymeren in vorteilhafter Weise weiter umgesetzt werden, wodurch Ionenaustauscher, thiophile Sorbentien oder Sorbentien für die Metallchelate- oder die hydrophobe Chromatographie bereitgestellt werden. Dabei werden beispielsweise Phosphorsäure, Diethylamin, Trimethylamin, schweflige Säure oder auch Komplexbildner wie Iminodiessigsäure an den Oxiranring addiert.

15 Die Herstellung von thiophilen Sorbentien und von Sorbenzien für die Metallchelatchromatographie ist in DE 43 10 964 offenbart.

20 In DE 43 33 674 und in DE 43 33 821 sind derartige Umsetzungen, mit derer Hilfe Ionenaustauscher bereitgestellt werden können, offenbart.

25 In DE 43 23 913 werden Sorbenzien für die hydrophobe Interaktionschromatographie beschrieben.

30 Erfindungsgemäß werden die Gruppen, die nach den oben genannten Verfahren in den chromatographischen Träger eingeführt werden, und die für die Trennung der Analyte wesentlich sind, zusammenfassend als Separationseffektoren bezeichnet.

35 Einzelheiten der Herstellung der verschiedenen Sorbenzien und deren Verwendung können den oben genannten Druckschriften entnommen werden; die diesbezügliche Offenbarung dieser Druckschriften ist durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeführt.

Die verschiedenen Gruppierungen, die die Trennung der Analyte bewerkstelligen, werden erfindungsgemäß als Separationseffektoren zusammengefaßt. Beispiele können den obigen Druckschriften entnommen werden.

5

Die Reaktion, bei der weitere Monomere auf das erfindungsgemäß derivatisierte Polyamid aufpolymerisiert werden, kann unter Rühren, durch Um- oder Durchpumpen der Reaktionslösung erfolgen. Beim Umpumpen wird die Reaktionslösung nach dem Durchströmen der Polyamidmembran wieder zurückgeführt und erneut durchgepumpt, beim Durchpumpen wird 10 die Reaktionslösung nach dem Durchströmen der Polyamidmembran verworfen. Die letztgenannte Verfahrensvariante ist bevorzugt.

15

Die erfindungsgemäß derivatisierten und gepfropften Membranen, die Separationseffektoren enthalten, können für Stofftrennungen in ähnlicher Weise eingesetzt werden, wie es beispielsweise für partikuläre Sorbenzien mit ähnlichen Separationseffektoren üblich ist. Wegen der kurzen Verweilzeiten am Sorbens, ist dabei die Gefahr, daß insbesondere die biologische Aktivität verringert wird, verringert. Die Isolierung von natürlichen oder 20 rekombinanten Enzymen aus Rohextrakten ist für derartige Anwendungen ein Beispiel. So umfaßt die Isolierung beispielsweise von Glucosedehydrogenase aus *Bacillus megaterium* oder von Proteinase K aus *Tritirachium album* einen Chromatographieschritt an einem Sorbens mit ternären Aminogruppen (z.B. DEAE) oder mit quaternären Ammoniumgruppen (z.B. 25 TMAE). Für die Isolierung von polyklonalen oder monoklonalen Immunglobulinen wie IgG oder IgM werden in Abhängigkeit vom isoelektrischen Punkt des Immunglobulins Anionen- oder Kationenaustauscher (z.B. mit TMAE- oder SO_3^- -Gruppen), insbesondere aber auch thiophile oder hydrophobe Träger verwendet. Der Erhalt der biologischen Aktivität ist 30 insbesondere bei der Isolierung von Gerinnungsfaktoren oder anderer Wirkstoffe aus Blutplasma oder -serum von entscheidender Wichtigkeit. So wird bei der Isolierung des Prothrombinkomplexes oder von α_1 -Antitrypsin an einem DEAE-Träger chromatographiert. Für die Anreicherung von Faktor IX ist die Chromatographie an einem Träger mit 35 Aminogruppen üblich. Bei der Isolierung von Faktor VIII sind Chromatographieschritte an einem Sorbens mit ternären Aminogruppen (z.B. DEAE)

oder mit quaternären Ammoniumgruppen (z.B. TMAE) oder auch an hydrophoben Trennmaterialien üblich.

5 Weitere Beispiele von Stofftrennungen, bei denen der Erhalt der biologischen Aktivität besonders wichtig ist, sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt. In allen diesen Fällen kann ein partikulärer chromatographischer Träger mit einem bestimmten Separationseffektor durch eine erfindungsgemäße Membran ersetzt werden, die denselben oder einen ähnlichen Separationseffektor enthält. Beispiele für Membranen, die
10 derartige Separationseffektoren enthalten, sind bereits genannt und sind insbesondere in den folgenden Beispielen offenbart.

15 Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern; sie stellen keine Einschränkung des Erfindungsgegenstandes dar.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende,
20 keineswegs als in irgendeine Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, sowie der korrespondierenden Anmeldung DE 1 95 01 726.9, eingereicht am 20. Januar 1995,
25 sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

30

35

Beispiele

Im folgenden wird unter Raumtemperatur eine Temperatur zwischen 15 und 30 °C verstanden.

5

Beispiel 1: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid in wäßriger Lösung (Variante A)

10 Zur Durchführung der Synthese wird ein Polyamidfaserbündel aus NYLON (Faserbündel aus 64 Fasern, 32 cm lang, etwa 200 µm innerer Durchmesser, etwa 2 mm äußerer Durchmesser, mittlerer Porendurchmesser 1 - 2 µm, Oberfläche 97 cm²) auf 30 cm gekürzt und in eine 300-10 mm Chromatographiesäule SUPERFORMANCE® (Fa. E. Merck) gepackt. An diese Säule wird eine inerte Pumpe angeschlossen. Die 15 Apparatur wird zunächst mit Wasser gespült. Für die Umsetzung werden 20 g Glycidylmethacrylat in 200 ml 1 M NaOH gelöst und mit hoher Geschwindigkeit (5 ml/min) bei 40 °C zwei Stunden im Kreis gepumpt. Anschließend wird die derivatisierte Membran mit Wasser gespült.

20

Beispiel 2: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid (wäßrig - organische Lösung; Variante B)

25 10 g Glycidylmethacrylat werden in 200 ml wäßrigem Dimethylformamid (50 Volumen-%) gelöst und in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur umgepumpt (zwei Stunden bei 60 °C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit Wasser gespült.

30

Beispiel 3: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid (wäßrig - organische Lösung; Variante C)

35 10 g Glycidylmethacrylat werden in 200 ml wäßrigem Dimethylsulfoxid (50 Volumen-%) gelöst und in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur umgepumpt (zwei Stunden bei 60 °C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit Wasser gespült.

**Beispiel 4: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid
(wäßrig - organische Lösung; Variante D)**

5

10 g Glycidylmethacrylat werden in 200 ml wäßrigem Dimethylformamid (50 Volumen-% in 0,5 M Natriumcarbonatpuffer, pH 10) gelöst und in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur umgepumpt (zwei Stunden bei 60 °C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit Wasser gespült.

10

**Beispiel 5: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid
(wäßrig - organische Lösung; Variante E)**

15

10 g Glycidylmethacrylat werden in 200 ml wäßrigem Dimethylsulfoxid (50 Volumen-% in 0,5 M Natriumcarbonatpuffer, pH 10) gelöst und in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur umgepumpt (zwei Stunden bei 60 °C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit Wasser gespült.

20

**Beispiel 6: Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid
(wäßrig - organische Lösung; Variante F)**

25

10 g Glycidylmethacrylat werden in einer Mischung aus 40 ml Dioxan und 160 ml Wasser gelöst und anschließend 17,5 g NaOH-Lösung (32 Gew.-%) zugefügt. Diese Lösung wird anschließend in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur umgepumpt (Flußgeschwindigkeit 3 ml/min.; eine Stunde bei 50 °C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit 100 ml Wasser, 200 ml Aceton und 100 ml Toluol gespült.

30

35

Beispiel 7: Einführung von C=C-Bindungen in eine Flachmembran aus Polyamid

5 Drei Lagen einer Flachmembran aus Polyamid (jeweils 0,3 mm dick; 12 cm Durchmesser; 0,2 µm Porenweite) wird in einen handelsüblichen Membranhalter eingespannt und entsprechend von Beispiel 6 mit Glycidylmethacrylat umgesetzt. Anschließend wird die derivatisierte Membran mit Wasser gespült.

10

Beispiel 8: Pfropfpolymerisation mit Glycidylmethacrylat

15 Die nach Beispiel 1 derivatisierte Hohlfasermembran wird in der dort beschriebenen Apparatur mit zunächst mit Aceton, dann mit Toluol (jeweils 200 ml) gespült. Anschließend wird eine Lösung von 20 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol bei 80 °C eine Stunde umgepumpt. Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

20

Beispiel 9: Pfropfpolymerisation mit Glycidylmethacrylat

25 Durch die nach Beispiel 6 derivatisierte und gespülte Hohlfasermembran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 15 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol bei 100 °C eine Stunde umgepumpt (7 ml/min). Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

30

35

Beispiel 10: Propfpolymerisation mit Acrylsäure

Die nach Beispiel 1 derivatisierte Hohlfasermembran wird in der dort beschriebenen Apparatur mit zunächst mit Aceton, dann mit Toluol (jeweils 200 ml) gespült. Anschließend wird eine Lösung von 10 g Acrylsäure und 1 g Azoisobutyronitril in 200 ml Toluol bei 80°C eine Stunde umgepumpt. Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol, Aceton sowie Wasser und 1 M NaOH gewaschen.

Beispiel 11: Pfropfpolymerisation mit Glycidylmethacrylat im Durchfluss

Die nach Beispiel 6 derivatisierte Hohlfasermembran wird in der dort beschriebenen Apparatur mit zunächst mit Aceton, dann mit Toluol (jeweils 200 ml) gespült. Es wird eine Lösung von 20 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol hergestellt. Diese Lösung wird mit einem linearen Fluß von 10 cm/min bei 90 °C durch die Vorrichtung gepumpt; dieser Vorgang dauert ca. 20 Minuten. Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

Beispiel 12: Pfropfpolymerisation mit Glycidylmethacrylat im batch

10 g Polyamidpulver (mittlere Partikelgröße 200 µm, mittlere Porengröße 3 µm) werden entsprechend Beispiel 1 derivatisiert. Anschließend wird das derivatisierte Polyamidpulver in einer Reaktionslösung aus 20 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol in einem Dreihalskolben unter Rühren bei 85 °C drei Stunden umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

Beispiel 13: Pfropfpolymerisation an einer derivatisierten Flachmembran mit Glycidylmethacrylat im Durchfluss

5 Die nach Beispiel 7 derivatisierten Polyamidflachmembranen werden entsprechend Beispiel 10 im Durchfluß mit einer Reaktionslösung aus 200 g Glycidylmethacrylat und 10 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 2 l Toluol bei 95 °C umgesetzt. Die derivatisierte Membran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

10

Beispiel 14: Pfropfpolymerisation an einer derivatisierten Flachmembran mit Glycidylmethacrylat im batch

15 Die nach Beispiel 7 derivatisierten Polyamidflachmembranen werden auf ein Drahtgestell aufgewickelt und in einer Reaktionslösung aus 200 g Glycidylmethacrylat und 10 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 2 l Toluol bei 85 °C unter Rühren umgesetzt (1 Stunde). Die derivatisierte Membran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

20

Beispiel 15: Bestimmung der Epoxygruppendichte

25 Die Epoxygruppendichte der nach den Beispielen 8, 11, 12, 13 und 14 derivatisierten Membranen wird durch Perchlorsäuretitration im wasserfreien Medium bestimmt (M.Pribl; Fresenius Z. Anal. Chem. **303**, 113-116; 1980)). Dazu wird die nach den Beispielen derivatisierte Hohlfaser-membran in kleine Stücke geschnitten. Etwa 1 g der Membranstückchen werden titriert.

30

Es wurden gefunden (mmol Epoxygruppen / g Membran):

Beispiel:	8	11	12	13	14
mmol/g:	1,0	1,5	0,3	0,5	0,13

35

Beispiel 16: Modifizierung einer Membran zu einem schwach-basischen Anionenaustauscher

5 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. Anschließend werden 200 ml einer wäßrige Diethylaminlösung (50 Volumen-%) 6 Stunden bei Raumtemperatur durch die Apparatur gepumpt. Schließlich wird die erhaltene Ionenaustauschmembran mit 0,5 M Natriumphosphatpuffer (pH 7) gewaschen, bis das Eluat neutral ist.

10

Beispiel 17: Modifizierung einer Membran zu einem mit Azlactongruppen aktivierten Träger

15 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxypropylmethacrylat gefropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. Eine Lösung von 12,4 g Natriumcarbonat-Monohydrat in 200 ml Wasser wird mit konzentrierter HCl auf pH 11 eingestellt und 30 g Natriumhydrogensulfid-Hydrat in dieser Lösung gelöst. Die Lösung wird auf 40 °C erwärmt und eine Stunde mit einem Fluß von 7 ml/min durch die auf 40 °C temperierte Säule gepumpt. Anschließend wird die Säule mit 100 ml Wasser und 200 ml Aceton gespült und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet.

25

40 g Vinyldimethylazlacton werden in 200 ml Dimethylformamid gelöst und 3,3 g 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-7-en zugefügt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur 8 Stunden bei einem Fluß von 7 ml/min durch die Vorrichtung gepumpt. Anschließend wird die Reaktion ohne umzupumpen über Nacht fortgeführt. Die Säule wird mit 100 ml Dimethylformamid gespült und bei 80 °C für zwei Stunden mit Ethylacetat extrahiert.

30

35

Beispiel 18: Modifizierung einer Membran zu einem Träger mit Phenolethergruppen (für die hydrophobe Interaktionschromatographie)

5 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxypropylmethacrylat gefropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. 10 g Phenol werden in 200 ml Wasser zusammen mit 24 g Natronlauge (32 Gew.-%) gelöst und bei 90 °C und einem Fluß von 5 ml/min 6 Stunden durch die Apparatur gepumpt. Die Reaktion wird ohne umzupumpen über Nacht bei Raumtemperatur fortgeführt. Anschließend wird mit Wasser, 1 M Natronlauge, Wasser, 0,1 M Phosphatpuffer pH 7, Wasser und Aceton gespült. Die Membranen werden anschließend bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet.

Beispiel 19: Modifizierung einer Membran zu einem thiophilen Affinitätsträger

20 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxypropylmethacrylat gefropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. 7,75 g Natriumcarbonat-Monohydrat werden in 125 ml Wasser gelöst und anschließend 18,75 g Natriumhydrogensulfid-Hydrat zugefügt. Die Lösung wird auf 40 °C erwärmt und bei einem Fluß von 3 ml/min eine Stunde durch die Apparatur gepumpt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser gespült.

7,75 g Natriumcarbonat-Monohydrat werden in 125 ml Wasser gelöst und 5 ml Divinylsulfon zugefügt. Die Lösung wird auf 40 °C erwärmt und bei einem Fluß von 3 ml/min eine Stunde durch die Apparatur gepumpt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser gespült.

7,75 g Natriumcarbonat-Monohydrat werden in 125 ml Wasser gelöst und 20 ml Mercaptoethanol zugefügt. Die Lösung wird auf 40 °C erwärmt und bei einem Fluß von 2,5 ml/min eine Stunde durch die Apparatur gepumpt. Anschließend wird mit je 100 ml Wasser, 1 M Natronlauge, Wasser,

1 M HCl, Wasser, 0,1 M Phosphatpuffer (pH 7) und Wasser. gespült.
Zuletzt wird mit 200 ml wäßrigem Ethanol (20 Gew.-%) gespült.

5 **Beispiel 20: Modifizierung einer Membran zu einem starkbasischen Anionenaustauscher**

10 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxypropylmethacrylat gepfropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. 100 ml wäßrige Trimethylaminlösung (45 Gew.-%; Kat.-Nr. 821 177; Fa. Merck, Darmstadt) werden mit 100 ml Wasser verdünnt und bei Raumtemperatur drei Stunden mit 5 ml/min durch die Apparatur gepumpt; anschließend wird die Reaktion ohne umzupumpen über Nacht weitergeführt. Die Membran wird mit Wasser, 1
15 M Natronlauge, Wasser, 0,1 M Phosphatpuffer (pH 7), Wasser und Aceton gespült und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

20 **Beispiel 21: Modifizierung einer Membran zu einem Träger mit Aminogruppen**

25 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxypropylmethacrylat gepfropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. Wäßrige Ammoniaklösung (ca. 100 ml; 32 Gew.-%) werden in die auf 30 °C erwärmte Apparatur eingefüllt. Während des Verlaufes von drei Stunden wird Ammoniaklösung zugefügt, so daß die Apparatur vollständig gefüllt bleibt. Anschließend wird der Auslauf der Apparatur verschlossen und die
30 Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur weitergeführt. Die Membran wird mit Wasser, 1 M Natronlauge, Wasser, 0,1 M Phosphatpuffer (pH 7), Wasser und Aceton gespült und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

35

**Beispiel 22: Modifizierung einer Membran zu einem Kationen-
austauscher**

5 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxy-
propylmethacrylat gepfropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschrie-
benen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. 10 g Natriumdihydrogen-
phosphat, 40 g Natriumsulfit und 10 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
werden in 200 ml Wasser gelöst und auf pH 8 eingestellt. Diese Lösung
10 wird auf 95 °C erwärmt und 2,5 Stunden mit 7 ml/min durch die Apparatur
gepumpt. Die Membran wird mit Wasser, 1 M Natronlauge, Wasser,
0,1 M Phosphatpuffer (pH 7), Wasser und Aceton gespült und im
Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

15 **Beispiel 23: Modifizierung einer Membran zu einem Träger für die
Metallchelat-Affinitätschromatographie**

20 Die nach Beispiel 6 derivatisierte Membran und nach Beispiel 9 mit Epoxy-
propylmethacrylat gepfropfte Membran wird in der in Beispiel 1 beschrie-
benen Apparatur zunächst mit Wasser gespült. 26 g Iminodiessigsäure
werden in 200 ml Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 11 einge-
stellt. Diese Lösung wird auf 60 °C erwärmt und drei Stunden mit 5 ml/min
durch die Apparatur gepumpt; anschließend wird die Reaktion ohne
25 umzupumpen über Nacht bei Raumtemperatur weitergeführt. Die
Membran wird mit Wasser, 1 M Natronlauge, Wasser, 0,1 M
Phosphatpuffer (pH 7), Wasser und Aceton gespült und im
Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

30 **Beispiel 24: Bestimmung der Proteinbindungskapazität**

0,5 g der nach Beispiel 16 modifizierten und in kleine Stücke
geschnittenen Membran werden in 10 ml einer Rinderserumalbuminlösung
35 (5 mg/ml in 20 mM Tris pH 8,2) 3 Stunden geschüttelt. Die Membranstücke
werden abgesaugt. Der Überstand wird verworfen. Das gebundene Protein
wird durch Behandlung mit 20 ml einer Pufferlösung aus 20 mM Tris + 1 M

Kochsalz pH 8 desorbiert. Der Gehalt wird photometrisch bei 280 nm bestimmt.

Die gefundene Proteinbindungskapazität beträgt 44 mg Protein/g Membran.

5

10

15

20

25

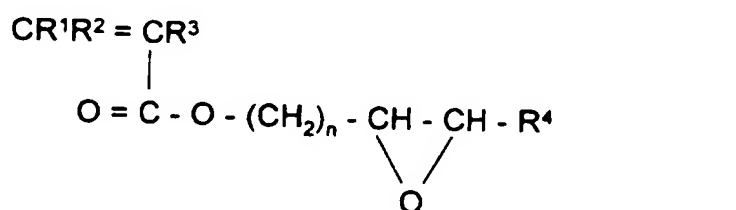
30

35

Patentansprüche

1. Mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polymer
erhältlich durch Umsetzung eines Polyamides mit einer Verbindung,
die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen
Oxiranring enthält.

2. Derivatisiertes aminogruppenhaltiges Polymer nach Anspruch 1
erhältlich durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel I,



worin

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander
H oder CH_3 ,

R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12
C-Atomen

und

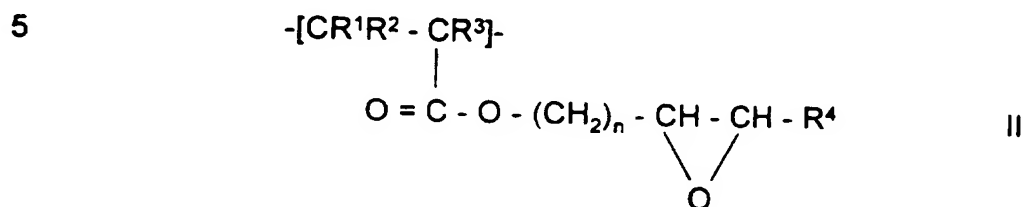
n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5

bedeuten.

3. Pfropfpolymerisat erhältlich durch Polymerisation von Monomeren auf
ein mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polymer
nach einem der Ansprüche 1 oder 2 als Basispolymer.

4. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
das aufgefropfte Polymer Acrylsäure als Monomereinheiten enthält.

5. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte Polymer Monomereinheiten der Formel II,



10

worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander
H oder CH₃,

15

R⁴ H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen

und

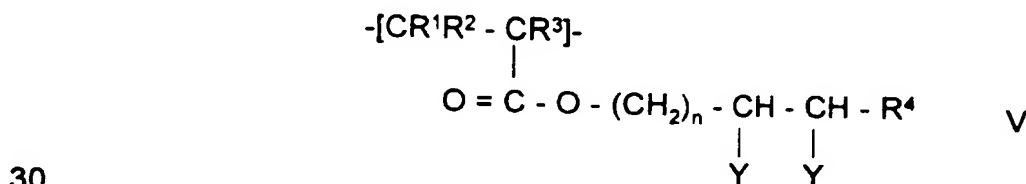
20

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5

bedeuten, enthält.

25

6. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte Polymer Monomereinheiten der Formel V,



35

worin

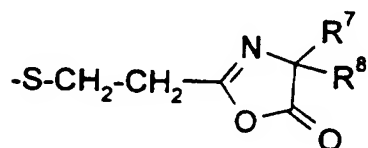
R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander
H oder CH_3 ,

5

R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

10 ein Rest Y einen Rest der Formel VI und der andere Rest Y OH



VI

15

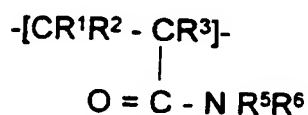
und

R^7 und R^8 unabhängig voneinander
H oder Alkyl mit 1-5 C-Atomen
bedeuten.

20

7. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
das aufgepfropfte Polymer Monomereinheiten der Formel III,

25



III

30

35

worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander
H oder CH₃,

5

R⁵ H, mit -COOH, mit -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder mit -COOH, -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen,

10

R⁶ mit -COOH, mit mit -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder mit -COOH, -SO₃H oder mit -NR⁷R⁸ substituiertes Aryl mit 6-12 C-tomen,
wobei R⁵ und R⁶ so abgestimmt sind, daß entweder beide Reste sauer oder basisch oder einer der Reste neutral ist,

15

und

20

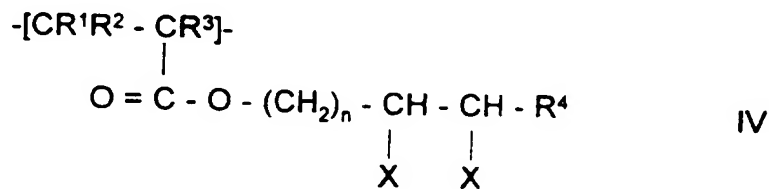
R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander
H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen

bedeuten, enthält.

25

8. Pffropfpolymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte Polymer Monomereinheiten der Formel IV,

30



35

worin

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander
H oder CH_3 ,

5

R^4 H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12
C-Atomen

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

10

ein Rest X einen Separationseffektor, sowie der andere Rest X OH
bedeuten, enthält.

15

9. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
der Separationseffektor eine ionische Gruppe, ausgewählt aus
 $-PO_4H_2$, $-NR^7R^8$ oder $-N^+R^7R^8R^9$ darstellt,

worin

20

R^7 und R^8 unabhängig voneinander
H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen

und

R^9 Alkyl mit 1-5 C-Atomen

25

mit der Maßgabe, daß wenn $X = -N^+R^7R^8R^9$, R^7 und R^8 nicht H sein
können,
bedeutet.

30

35

10. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
der Separationseffektor eine hydrophobe Gruppierung -OR¹⁰
oder -NHR¹⁰,
wobei
5 R¹⁰ C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₅-Aryl, C₇-C₂₅-Alkylaryl oder C₇-C₂₅-
Arylalkyl bedeuten, und wobei diese Reste auch mit Nitril
oder C₁-C₅-Alkoxy derivatisiert sein können, und wobei auch
eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch
10 NH oder O oder auch eine oder mehrere CH Gruppen durch
N ersetzt sein können,
bedeutet.
11. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Separationseffektor eine Metallchelate-Affinitätsgruppe darstellt.
12. Pfropfpolymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
der Separationseffektor einen thiophilen Rest darstellt.
13. Affinitätsträger herstellbar aus einem Pfropfpolymerisat nach einem
20 der Ansprüche 3, 4, 5, 6 oder 9.
14. Immobilisiertes Enzym herstellbar aus einem Pfropfpolymerisat nach
einem der Ansprüche 3, 4, 5, 6 oder 9.
15. Formkörper im wesentlichen bestehend aus einem Pfropfpolymerisat
25 nach einem der Ansprüche 3 bis 12.
16. Formkörper, an dem ein Affinitätsligand oder ein Enzym immobilisiert
ist, herstellbar aus einem Pfropfpolymerisat nach einem der An-
30 sprüche 3, 4, 5, 6 oder 9.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 96/00077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F283/00 C08F283/04 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 595 730 (ATOCHEM) 17 June 1986 see column 2, line 35 - column 2, line 58 see column 3, line 46 - column 4, line 10 see example 9 see claim 1	1-3
A	---	4-16
X	DE,A,24 54 676 (TOYOB0) 22 May 1975 see example 5 see example 6 see claims 1,6 ---	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 1996

Date of mailing of the international search report

10.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 7538 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-63138w XP002003610 "modified polyamide compositions" & JP,A,50 072 992 (MATSUHITA) , 16 June 1975 see abstract</p>	1-3,5
A	---	4,6-12
X	<p>DATABASE WPI Week 7552 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-85563w XP002003611 "hardenable polyamide prepn." & JP,A,50 116 589 (MATSUHITA) , 11 September 1975 see abstract</p>	1-3
X	<p>--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 6, 8 February 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 40505, KATO: "aromatic polyamide films treated..." XP002003609 see abstract & JP,A,04 164 934 (ASAHI) 10 June 1992</p>	1-3,5
A	<p>--- US,A,3 483 104 (PPG INDUSTRIES) 9 December 1969 see the whole document -----</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4595730	17-06-86	FR-A- 2554451	10-05-85
		EP-A,B 0143037	29-05-85
		JP-C- 1848536	07-06-94
		JP-A- 62030111	09-02-87
		JP-B- 1015524	17-03-89
		JP-C- 1533383	12-12-89
		JP-A- 60112824	19-06-85

DE-A-2454676	22-05-75	JP-C- 916352	15-08-78
		JP-A- 50078401	26-06-75
		JP-B- 52036042	13-09-77
		FR-A,B 2251838	13-06-75
		US-A- 4187112	05-02-80

US-A-3483104	09-12-69	NONE	

PCT/EP 96/00077

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F283/00 C08F283/04 C08G69/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 595 730 (ATOCHEM) 17.Juni 1986 siehe Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 2, Zeile 58 siehe Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 10 siehe Beispiel 9 siehe Anspruch 1	1-3
A	---	4-16
X	DE,A,24 54 676 (TOYOCO) 22.Mai 1975 siehe Beispiel 5 siehe Beispiel 6 siehe Ansprüche 1,6 ---	1,2

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.Mai 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

10.06.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 7538 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-63138w XP002003610 "modified polyamide compositions" & JP,A,50 072 992 (MATSUHITA) , 16.Juni 1975 siehe Zusammenfassung</p>	1-3,5
A	---	4,6-12
X	<p>DATABASE WPI Week 7552 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-85563w XP002003611 "hardenable polyamide prepn." & JP,A,50 116 589 (MATSUHITA) , 11.September 1975 siehe Zusammenfassung</p>	1-3
X	<p>---</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 6, 8.Februar 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 40505, KATO: "aromatic polyamide films treated..." XP002003609 siehe Zusammenfassung & JP,A,04 164 934 (ASAHI) 10.Juni 1992</p>	1-3,5
A	<p>---</p> <p>US,A,3 483 104 (PPG INDUSTRIES) 9.Dezember 1969 siehe das ganze Dokument -----</p>	1-16

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4595730	17-06-86	FR-A- 2554451	10-05-85
		EP-A,B 0143037	29-05-85
		JP-C- 1848536	07-06-94
		JP-A- 62030111	09-02-87
		JP-B- 1015524	17-03-89
		JP-C- 1533383	12-12-89
		JP-A- 60112824	19-06-85

DE-A-2454676	22-05-75	JP-C- 916352	15-08-78
		JP-A- 50078401	26-06-75
		JP-B- 52036042	13-09-77
		FR-A,B 2251838	13-06-75
		US-A- 4187112	05-02-80

US-A-3483104	09-12-69	KEINE	
